

CLIPPEDIMAGE= JP02000119374A

PAT-NO: JP02000119374A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000119374 A

TITLE: PHOTO-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND MULTI-LAYERED PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

PUBN-DATE: April 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AKIMOTO, SATOSHI	N/A
CHINO, MASAOKI	N/A
MURAI, TOSHIE	N/A
KAWAMOTO, KENJI	N/A
OIDE, MASAYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOPPAN PRINTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10294250

APPL-DATE: October 15, 1998

INT-CL (IPC): C08G059/40;G03F007/027 ;H05K003/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layered printed circuit board formed with a flame resistant, highly heat resistant and non-electrolytic plated membrane in a good reliability.

SOLUTION: This photo-sensitive resin composition contains (A) at least an ultraviolet light-curing resin obtained by reacting a reaction product of a bisphenol type epoxy resin compound with an unsaturated monocarboxylic acid, with a saturated or an unsaturated polybasic acid anhydride, (B) a polyfunctional epoxy-based compound, (C) an epoxy compound having both (meth)acryl group and epoxy group in its molecule, (D) a tetrabromobisphenol A type epoxy-based compound, (E) a photo-radical initiator and (F) a filler.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119374

(P2000-119374A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 4 J 0 3 6
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	T 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平10-294250	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年10月15日 (1998. 10. 15)	(72) 発明者	秋本 聡 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	地野 正晃 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	村井 都志衣 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いた多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させた多層プリント基板配線板を提供する。

【解決手段】少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂 (A)、多官能エポキシ類化合物 (B)、分子内に (メタ) アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物 (C)、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ類化合物 (D)、光ラジカル開始剤 (E)、フィラー (F) を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)、光ラジカル開始剤(E)、フィラー(F)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

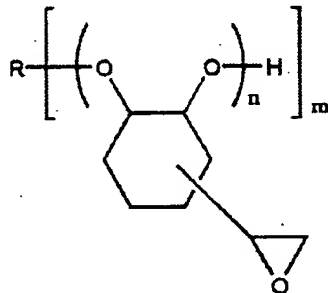
【請求項2】請求項1記載のテトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の含有量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有されてなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】請求項1、または請求項2記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシル基、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】請求項1、請求項2、または請求項3記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレート、もしくはメタクリレートであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項5】請求項1、請求項2、請求項3、または請求項4記載の多官能エポキシ類化合物(B)が

【化1】



(m及びnは自然数、Rはアルキル基またはアミンを示す。)に示す構造であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項6】請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、または請求項5記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を絶縁性樹脂層として用いたことを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁性樹脂層と導体配線層を交互に積層して形成させる、いわゆるビルドアップ工法による多層プリント配線板用の難燃性絶縁感光性樹脂組成物および多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、大型コンピュータなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として回路回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。

【0003】従来、多層プリント配線板としては、例えば内装回路を接続し導通せしめた多層プリント配線板が代表的なものであった。しかしながら、このような多層プリント配線板は、複数の内装回路をスルーホールを介して接続導通させたものであるため、配線回路が複雑になりすぎて高密度化あるいは高速化を実現することが困難であった。

【0004】このような問題点を克服することのできる多層プリント配線板として、最近、導体回路と有機絶縁膜とを交互にビルドアップした多層プリント配線板が開発されており、例えば特開平4-148590号公報等に記載されている。この工法にて作製されたプリント配線板の上下の導体配線層の導通は、樹脂組成物の感光性を利用してフォトリソグラフィーによる微細な貫通孔を形成し、めっきにて導通をとることができる。この孔をフォトバイアホールと呼ぶ。このため、従来のプリント配線板の導通方法であるドリルによるスルーホールにおいて、その径は、0.3mmが限界であるのに対し、ビルドアップ工法のフォトリソグラフィーによるフォトバイアホール径は0.1mm以下も可能となる。このことは、配線面上のランド径を小さくすることが可能であることを意味し、配線の高密度化を図ることができる。

【0005】しかしながらビルドアップ工法による多層プリント配線板の導体層は、無電解めっきによって形成されるものであるが、一般的に絶縁性樹脂上の無電解めっき層の接着力は弱く、絶縁性樹脂層上に無電解めっき膜を信頼性よく形成させることが困難であることが問題となっていた。

【0006】最近、このような絶縁性樹脂層上に無電解めっき膜を信頼性よく形成する方法として、絶縁性樹脂層中に酸化剤などによって可溶な成分を混合し溶解除去することによって、無電解めっき膜に接する樹脂表面を荒らす方法が提案されている。たとえば、特開昭64-47095号公報にあるように耐熱性の絶縁性樹脂層をマトリックスとして樹脂層中に酸化剤に可溶のエポキシ樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリエステル樹脂などの樹脂と、酸化剤に不溶の樹脂や無機フィラーの混合により、絶縁性樹脂層の表面を酸化剤で荒らして無電解めっき膜形成のアンカー効果を高めたものなどが提案されている。

【0007】また、これらの効果をさらに高めた特開平7-34505号公報にあるように酸化剤に対して可溶な樹脂粒子の大きさを異なるもので疑似粒子を形成させて耐熱性マトリックス樹脂層に混ぜたものなどが提案されている。

【0008】しかしながら、これらの方法では耐熱性の絶縁性樹脂層に対して酸化剤などで溶解させる樹脂粒子などの樹脂改質剤自体の耐熱性が劣っているため、結果として形成された絶縁性樹脂層の耐熱性を低下させることが問題となっていた。

【0009】また、上記多層プリント配線板の絶縁性樹脂層に用いられる感光性樹脂組成物に対する要求として、絶縁性樹脂層の難燃性が挙げられる。一般には三酸化アンチモン、縮合リン酸エステル等のリン系難燃剤、テトラブロモビスフェニルエーテル等のハロゲン化合物等が使用されているが、三酸化アンチモンは劇・毒物取締法の第2条で定義される劇物に指定され、危規則の第3条告示別表第4において毒物にも規定されていて、その取扱いに注意を要するので問題となっている。またリン系難燃剤、ハロゲン化合物等は添加量に応じて耐熱性が低下するなどの問題があった。

【0010】更には、上記感光性樹脂組成物を現像する際の現像液の種類に関しても、有機溶媒で現像を行う溶剤現像型は防爆設備などの設備面でコストがかかるのみならず、作業性、安全性および環境面で好ましくないなどの問題があり、作業上安全で環境に優しいアルカリ現像型への要求が強い。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述のごとき従来の多層プリント配線板の有する問題点を解消し、環境に優しいアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物およびその感光性樹脂組成物からなる多層プリント配線板に関するものであって、難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させた多層プリント基板配線板を提供するところにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち本発明は、請求項1においては、少なくとも、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)、光ラジカル重合開始剤(E)、フィラー(G)を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0013】また、請求項2においては請求項1記載のテトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の含有量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有されることを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0014】また、請求項3においては、請求項1また

は請求項2に記載の分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシル基、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有することを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0015】また、請求項4においては、前記分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有するアクリレート、もしくはメタクリレートであることを特徴とする感光性樹脂組成物としたものである。

【0016】また、請求項5においては、請求項1、または請求項2、請求項3、または請求項4記載の多官能エポキシ類化合物が、(化1)に示す構造に有するようにしたものである。

【0017】また、請求項6においては、請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、または請求項5記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を層間絶縁膜として用いたことを特徴とする多層プリント配線板としたものである。

【0018】以上のことを特徴とする感光性樹脂組成物を用いることにより、高解像度で難燃性、高耐熱性、かつ無電解めっき膜を信頼性よく形成させる多層プリント配線板を提供するものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物中の紫外線硬化樹脂成分である、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂

(A)において、ビスフェノール成分の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)メタン、2,2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル等が挙げられる。

【0020】また、不飽和モノカルボン酸の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0021】また、飽和または不飽和多塩基酸無水物の具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

【0022】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成する多官能エポキシ類化合物(B)の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂や、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも3個以上有する化合物等が挙げられる。また、シクロヘキセンオキシドの各種誘導体や前記芳香族エポキシ類の水素添加化合物や、請求項4に示す構造の脂環式エポキシ類化合物などが挙げられる。これらのうち、請求項4に示す構造の脂環式エポキシ類化合物を用いた系は高いガラス転移温度を示すことから耐熱性に優れ、特に望ましい。

【0023】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成する分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、9, 10-エポキシステアリルアクリレート、9, 10

1-エポキシステアリルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有する系は、他の材料と混合したときの安定性に優れ、特に望ましい。

10 【0024】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成するテトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の添加量は、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂(A)、多官能エポキシ類化合物(B)、分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物(C)、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)との合計、即ち[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1~20重量部の割合で含有することが望ましい。テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物(D)の添加量が、[(A)+(B)+(C)+(D)]に対して0.1重量部未満であると十分な難燃性が得られなく、また20重量部以上であると十分な耐熱性が得られなくなる。

20 【0025】更に、本発明の感光性樹脂組成物を構成する光ラジカル重合開始剤(E)としては、例えば、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタール、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2-イソプロピルチオキサソソ等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物や、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられる。これらの化合物は、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせ用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化

合物を添加することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の第三級アミンを挙げることができる。

【0026】また、本発明の感光性樹脂組成物を構成するフィラー（G）としては、例えばフッ素樹脂やポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機質充填剤、あるいはシリカやタルク、アルミナ、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウムなどの無機質充填剤を配合することができる。

【0027】なお、各成分の組成比は、ビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる紫外線硬化性樹脂（A）100重量部に対し、多官能エポキシ類化合物（B）10重量部～50重量部、分子内に（メタ）アクリル基とエポキシ基とを有するエポキシ類化合物（C）15重量部～80重量部、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物（D）10重量部～50重量部、光ラジカル重合開始剤（E）1重量部～20重量部、フィラー（G）5重量部～120重量部である。

【0028】さらに、上記感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、エポキシ基硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤や着色用顔料等を添加することが可能である。

【0029】次に多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。本発明は、まず導体回路を形成した基板上に、上記の感光性の絶縁性樹脂の層を形成することにより始まる。

【0030】本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などを使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン基板、低温焼成セラミック基板、窒化アルミニウム基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミドフィルム基板などを使用することができる。

【0031】導体回路を形成した基板に前記絶縁性樹脂の層を形成する方法としては、例えば上記感光性樹脂組成物を、例えばローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法などの各種手段により塗布する方法、あるいは前記混合液をフィルム状に加工した樹脂フィルム貼付する方法を適用することができる。また、本発明における前記絶縁性樹脂の好適な厚さは通常20～100 μ m程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0032】上記感光性樹脂組成物を塗布、乾燥させた後、次いで、このようにして得られた被膜の上にネガフィルムをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、

更に弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。また必要に応じて露光後に加熱してもよい。

【0033】本発明における光による硬化に適したものとしては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプあるいはメタルハイドランプ等のランプから発振される光が挙げられる。

【0034】また、本発明で述べるアルカリ性溶液としては炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などがあげられる。なかでも炭酸ナトリウム水溶液は適度なアルカリ性を有し、作業環境的にも水酸化ナトリウムなどの強アルカリと違って安全であり特に好ましい。

【0035】アルカリ現像後、耐アルカリ性を向上させるために、加熱してエポキシ硬化処理を施すことが望ましい。本発明の樹脂組成物においては、加熱処理を行うことにより、強アルカリ水に対する耐久性が著しく向上するばかりでなく、ガラス、銅等の金属に対する密着性、耐熱性、表面硬度等の諸性質も向上する。

【0036】本発明の多層プリント配線板は、前記絶縁性樹脂層の表面を酸、あるいは酸化剤を用いて粗化した後、その粗化表面に無電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解めっきあるいは電気めっきを行った

り、はんだをコートすることもできる。

【0037】なお、本発明によれば、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば基板に無電解めっきを施してから回路をエッチングする方法や無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

【0038】（実施例）ビスフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90、昭和高分分子社製）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂45重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150、ダイセル化学社製）15重量部、3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（商品名M100；ダイセル化学社製）15重量部、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ類化合物（エピコート5050、油化シェルエポキシ社製）10重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤（ビクケミー社製）1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO（BASF社製）4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0039】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0040】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅め

【0041】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0042】(比較例1)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mg KOH/g)の紫外線樹脂45重量部、脂環式エポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤(ビクケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0043】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0044】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅め

【0045】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0046】(比較例2)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mg KOH/g)の紫外線樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、三酸化アンチモン5重量部、シリカ微粉末10

重量部、レベリング剤(ビクケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0047】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0048】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅め

【0049】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0050】(比較例3)ビスフェノールA型エポキシアクリレート(リポキシVR-90、昭和高分子社製)と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180(mg KOH/g)の紫外線樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂EHPE3150(ダイセル化学社製)20重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名M100;ダイセル化学社製)20重量部、リン系難燃剤CR-741(大八化学工業社製)5重量部、シリカ微粉末10重量部、レベリング剤(ビクケミー社製)1重量部、光ラジカル重合開始剤TPO(BASF社製)4重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤を加えて攪拌した後、3本ロールで混練し感光性絶縁樹脂溶液を得た。

【0051】次に、この感光性絶縁樹脂溶液をスロットコーターを用いて、脱脂洗浄して配線パターンを形成してある銅張りガラスエポキシ基板に約40 μ mの厚さに塗布して乾燥したのち、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系のアルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その後、乾燥オープンを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0052】上記絶縁性樹脂層を形成した基板を通常のプリント基板の銅めっき工程にて厚さ約25 μ mの銅め

【0053】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0054】上述したようにして製造された配線板の絶縁樹脂層と導体層との接着強度(ピール強度)をJIS-C-

6481の方法で測定した。また、上記感光性樹脂組成物に対して解像度評価を行い、80ミクロン径のビアホールが形状よく形成させているものを○、形状よく形成されていないものを×とした。さらには、上記感光性樹脂組成物を硬化させてなる硬化膜に対して動的粘弾性測定装*

* 置によるガラス転移温度の測定を行い耐熱性を評価した。更には難燃性をUL94規格に従って評価した。結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	解像性	ピール強度(kg/cm)	ガラス転移温度(℃)	難燃性
実施例1	○	1.1	202	V-0相当
比較例1	○	1.2	201	全て燃焼
比較例2	×	1.0	194	V-0相当
比較例3	○	0.6	160	V-1相当

【0056】上記表1から明らかなように、実施例1では目的の諸物性、即ち信頼性よく接着性の優れた無電解めっき膜を形成することができたとともに、解像性、耐熱性とも優れた特性を示し、かつ難燃性も良好な特性を示した。しかしながら、難燃成分を加えない比較例1では、ピール強度および耐熱性の値は十分なものの難燃性がほとんどなく、製品としての信頼性に欠けるものとなった。また難燃剤として三酸化アンチモンを添加した比較例2では、ピール強度および耐熱性の値は十分なものの、解像性が悪く目的とする高密度化には適さない結果となった。またリン系の難燃剤を添加した比較例3で ※

※は、難燃効果も弱く、まためっきピール強度、耐熱性とも低下し、材料の信頼性に欠けるものとなった。

【0057】以上の結果より、本発明の多層プリント配線板は、高解像度で耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れ、かつ難燃特性の優れたアルカリ現像型感光性の絶縁性樹脂層を提供できることが判明した。

【0058】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、従来のものでは達成できなかった高解像度で耐熱性かつ無電解めっき接着性の優れるとともに、難燃性に優れる多層プリント配線板を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 河本 憲治
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 大出 雅之
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AB15 AC01 AD01
BC14 BC34 BC74 BC83 CA01
CA18 CA31 CC08 CC20 FA03
FA17 FA29
4J036 AA01 AA06 AC02 AC18 AD01
AD05 AD07 AD08 AF01 AF03
AF06 AF08 CA15 CA20 DA01
DB17 FB02 FB14 HA02 JA08
5E346 AA12 BB01 CC08 CC09 CC32
DD03 DD22 EE31 FF07 GG02
GG15 GG17 GG19 HH16 HH18